

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17033

(P2000-17033A)

(43) 公開日 平成12年 1 月18日 (2000. 1. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	A 4 F 2 0 5
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
18/66		18/66	B
18/80		18/80	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-189990

(22) 出願日 平成10年 7 月 6 日 (1998. 7. 6)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋

化成工業株式会社内

(74) 代理人 100098969

弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57) 【要約】

【課題】 従来のシリカ系ブロッキング防止剤を用いたものに比べ、成形可能な温度幅が広く成形性に優れ、低温特性、耐フォッキング性、耐熱老化性、耐光老化性等に優れた成形体を与えるスラッシュ成形用材料を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000~50,000でガラス転移温度が-35℃以下、熱軟化開始温度が100~160℃の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロック化ポリイソシアネート(C)、顔料(D)およびブロッキング防止剤(E)からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料において、上記(E)が、160℃以下の温度で熱軟化せず、かつ平均粒径が10μm以下の樹脂粉末であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が10,000～50,000でガラス転移温度が-35℃以下、熱軟化開始温度が100～160℃の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロック化ポリイソシアネート(C)、顔料(D)およびブロッキング防止剤(E)からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料において、上記(E)が、160℃以下の温度で熱軟化せず、かつ平均粒径が10μm以下の樹脂粉末であることを特徴とするスラッシュ成形用材料。

【請求項2】 (E)が熱軟化開始温度170～280℃の熱可塑性樹脂の粉末である請求項1記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項3】 (E)がアミド系樹脂、イミド系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂およびウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂の粉末である請求項1または2記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 (A)が分子中に1個または2個以上の水酸基を有するエラストマーである請求項1～3いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項5】 (A)が、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、脂肪族ジアミン(b1)および炭素数2～4のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン(b2)とを反応させて得られる熱可塑性ウレタンエラストマーである請求項1～4いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項6】 (a2)が分岐鎖を有する脂肪族ジオールとジカルボン酸から誘導されるポリエステルジオールである請求項5記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項7】 (A)100重量部当たり、(B)が1～20重量部、(C)が1～20重量部、(D)が0.5～5重量部、(E)が0.1～15重量部である請求項1～6いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項8】 平均粒径が50～400μmの粉体であり、かつ100μm未満の粒子の含有量が20重量%以下である請求項1～7いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスラッシュ成形用材料に関する。さらに詳しくは、幅広い温度で成形可能な熱溶解性に優れたポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できるこ

と、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル(以下PVCという)系粉末がこのような用途に使用されている(特開平5-279485号公報)。しかし、軟質化されたPVCは低分子量の可塑剤を多量に含有するため、可塑剤の凝固点以下ではソフト感が消失してしまう問題があった。また、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成(フォギング)したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化による黄変の問題があった。前記問題点を解決するために、可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、主体樹脂に柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を使用したものが知られている(例えば特開平8-120041号公報)。しかし、主体樹脂に熱可塑性ポリウレタン樹脂を使用した場合、樹脂が柔軟性を持つため粒子同士のブロッキングが発生しやすくなり、ブロッキング防止の目的で無機フィラーを使用すると熱熔融粘度が高くなり、極めて狭い温度範囲でしか成形できない問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点が改善され幅広い温度で成形可能な、自動車インストルメントパネル等の成形体に適したスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、数平均分子量が10,000～50,000でガラス転移温度が-35℃以下、熱軟化開始温度が100～160℃の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロック化ポリイソシアネート(C)、顔料(D)およびブロッキング防止剤(E)からなるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料において、上記(E)が、160℃以下の温度で熱軟化せず、かつ平均粒径が10μm以下の樹脂粉末であることを特徴とするスラッシュ成形用材料である。

【0005】本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)は、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と数平均分子量500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、脂肪族ジアミン(b1)および炭素数2～4のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン(b2)とから形成される。

【0006】上記脂肪族系ジイソシアネート(a1)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2～18の脂肪族ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレ

ンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等]; ②炭素数4~15の脂環族ジイソシアネート[イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン等]; ③炭素数8~15の芳香脂族ジイソシアネート[m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMXDI)等]; ④これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート); およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。このうち好ましいものは脂環族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはIPDIおよび水添MDIである。

【0007】上記高分子ジオール(a2)としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0008】上記ポリエステルジオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステル、酸ハライド等]との縮合重合によるもの; ②低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの; およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0009】上記低分子ジオールの具体例としては炭素数4~12またはそれ以上の脂肪族ジオール類[直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなど)、分岐鎖を有するジオール(プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-, 1, 3-もしくは2, 3-ブタンジオールなど)など]; 環状鎖を有するジオール類[たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの; 1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(分子量500未満)など]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは分岐鎖を有する脂肪族ジオールである。

【0010】上記①のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、炭素数4~15の脂

肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]、炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸など]、これらのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキルエステル(ジメチルエステル、ジエチルエステルなど)、酸ハライド(酸クロライド等)など]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0011】上記②のラクトンモノマーとしては γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレリラクトン、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】上記ポリエーテルジオールとしては、2価の水酸基含有化合物(たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類など)にアルキレンオキシドが付加した構造の化合物が挙げられる。

【0013】上記2価のフェノール類としてはビスフェノール類[ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど]、単環フェノール類[カテコール、ハイドロキノンなど]などが挙げられる。

【0014】上記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PPO)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-もしくは2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、炭素数5~10またはそれ以上の α -オレフィンオキシド、エピクロルヒドリンおよびこれらの2種以上の混合物(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。

【0015】これらのうち好ましいものは、低分子ジオールにアルキレンオキシドが付加したものであり、さらに好ましいものは脂肪族ジオールにPOが付加したものである。

【0016】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0017】これら高分子ジオール(a2)のうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、さらに好ましいものは分岐鎖を有する脂肪族ジオールの1種以上とジカルボン酸の1種以上とから誘導される縮合ポリエステルジオールであり、特に好ましいものはポリネオペンチルアジベートジオールである。

【0018】該(a2)の数平均分子量は通常500~10,000、好ましくは800~5,000、さらに好ましくは1,000~3,000である。数平均分子量が500未満では十分なソフト感が得られず、10,000を越えると所望の強度が発現しない。

【0019】該(a2)と共に必要により使用される低分子ジオール(a3)としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。該(a3)として好ましいものは脂肪族ジオールである。

10

20

30

40

50

【0020】熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)の製造において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)を形成する際の(a1)、(a2)および(a3)のモル比は(a1)1モルに対し(a2)は通常0.1~0.5モル、好ましくは0.2~0.4モル、(a3)は通常0~0.2モル、好ましくは0.05~0.15モルである。また、ウレタンプレポリマー(a)の遊離イソシアネート基含量は通常1~10重量%、好ましくは3~6重量%である。

【0021】(A)は上記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)に、脂肪族系ジアミン(b1)および炭素数2~4個のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン(b2)を反応させることにより得られる。

【0022】上記(b1)としては、脂環族ジアミン[4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]等が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0023】上記(b2)としては、モノアルカノール(炭素数2~4)アミン[モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン等]、ジアルカノール(炭素数2~4)アミン[ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。このうち好ましいものはジアルカノールアミンであり、特に好ましいものはジエタノールアミンおよびジプロパノールアミンである。

【0024】上記(A)の形成反応において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)のイソシアネート基1当量に対する(b1)の当量比は通常0.2~0.7当量、好ましくは0.3~0.6当量であり、(b2)の当量比は通常0.02~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

【0025】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)の粉体の製造方法としては特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

①ブロック状またはペレット状の(A)を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、(A)の粉体を得る方法。

②(A)を溶解しない有機溶剤(n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなど)中で(A)の非水分散体を形成させ、該非水分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法(例えば特開平04-255755号公報明細書に記載の方法)。

③分散剤を含有した水中で(A)の水分散体を形成させ、該水分散体から(A)を分離乾燥し、(A)の粉体を得る方法。(例えば特開平07-133423号および特開平08-120041号公報明細書に記載の方法)。これらのうちでは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が得られる点で③の方法が好ましい。

【0026】該(A)の数平均分子量は10,000~50,000、好ましくは15,000~30,000である。数平均分子量が10,000未満では所望の破断強度のスラッシュ成形体を得ることができず、50,000を越えると熱熔融時の熔融粘度が上昇し成形が困難になる場合がある。

【0027】該(A)の熱軟化開始温度は100~160℃、好ましくは130~150℃である。熱軟化開始温度がこの範囲内にすることで粒子同士のブロッキングが起きず、スラッシュ成形性の良好な粉体を得ることができる。なおここでいう熱軟化開始温度は融点測定装置(微量融点測定装置など)を用いて測定することができる。

【0028】該(A)のガラス転移温度(Tg)は通常-35℃以下、好ましくは-40℃以下である。Tgが-35℃を超えると、本発明のスラッシュ成形用材料から形成された表皮材の低温でのソフト感が悪くなる。なおここでいうTgはたとえば示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができる。

【0029】本発明において使用される可塑剤(B)としては、フタル酸エステル[フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等]；脂肪族2塩基酸エステル[アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等]；トリメリット酸エステル[トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等]；脂肪酸エステル[オレイン酸ブチル等]；脂肪族リン酸エステル[トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシホスフェート等]；芳香族リン酸エステル[トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート等]；ハロゲン脂肪族リン酸エステル[トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート等]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。このうち好ましいものは、フタル酸エステルおよびリン酸エステルである。

【0030】本発明において使用されるブロック化ポリ

イソシアネート (C) はポリイソシアネート (c1) とブロック化剤 (c2) とからなる。上記 (c1) としては、前記 (a1) として例示したジイソシアネートおよびこれらの変性体 (たとえばイソシアヌレート基、ビュレット基、カルボジイミド基などを有する変性体) から選ばれる1種以上のポリイソシアネートが挙げられる。該 (c1) のイソシアネート基数は通常2以上、好ましくは3~4である。該 (c1) として好ましいものは、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体である。

【0031】上記 (c2) としては、オキシム類 [アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム等]；ラクタム類 [γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム、γ-バレロラクタム等]；炭素数1~20の脂肪族アルコール類 [エタノール、メタノール、オクタノール等]；フェノール類 [フェノール、m-クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール等]；活性メチレン化合物 [アセチルアセトン、マロン酸エチル、アセト酢酸エチル等]；塩基性チッソ含有化合物 [N、N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはオキシム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトオキシムである。

【0032】本発明において使用される顔料 (D) としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては例えば不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩 (硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げらる。

【0033】本発明において使用されるブロッキング防止剤 (E) としては、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリシリコン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂およびポリウレタン系樹脂から選ばれ、160℃以下 (好ましくは180℃以下) で熔融せず、平均粒子径が10μm以下、好ましくは5~0.5μmまたはそれ以下の粉末状の熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂が用いられる。これらのうち好ましいものは、熱軟化開始温度が通常170~280℃、好ましくは180~250℃の熱可塑性樹脂粉末である。

【0034】上記 (E) の熔融温度が160℃以下の場合、保存中にブロッキングが発生しやすくなる。また、

(E) の平均粒子径が10μmを越えると粉体流動性が悪化し、膜厚が均一で良好な成形品を得ることが困難になる。

【0035】本発明のスラッシュ成形材料において、(A) に対する (B)、(C)、(D) および (E) の配合割合は、(A) 100重量部あたり、(B) が通常2~20重量部、好ましくは5~15重量部、(C) が通常1~20重量部、好ましくは5~15重量部、

(D) が通常0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部、(E) が通常0.1~15重量部、好ましくは0.5~10重量部である。(B) が2重量部未満であれば、成形時の熔融粘度が高く成形が困難となり、20重量部を越えると成形表皮の表面に (B) が経時的にブリードアウトする問題がある。(C) が1重量部未満であれば耐光性、耐熱老化性が不足し、20重量部を越えると低温でのソフト感が不足する。(D) が0.5重量部未満であれば、隠蔽性が不足し基材の色が透けるやすくなり、5重量部を越えると成形時の熔融粘度が高くなり成形が困難となる。(E) が0.1重量部未満であれば、粉体の耐ブロッキング性および流動性が悪化し、膜厚が均一で良好な成形品を得ることが困難になり、15重量部を越えると、所望の破断強度の成形表皮を得ることが困難になる。

【0036】本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、たとえば以下の方法が挙げられる。

① (A) の粉体、(B)、(C)、(D) および (E) を一括して混合装置で混合する方法。

② 予め (B)、(C) および (D) を混合しておき、これと (A) の粉体とを混合し、その粉体混合物に (E) を添加混合する方法。

③ (A) の粉体を製造する任意の段階で予め (B)、(C) および (D) を含有させておき、その粉体混合物に (E) を添加混合する方法。

このうち好ましいのは任意の色の成形用材料を効率よく得られる点で②の方法である。上記方法により得られたスラッシュ成形用材料は、(A) の粉体の粒子表面に (B)、(C)、(D) および (E) が吸着された状態で形成されている。

【0037】本発明のスラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。たとえば、高速剪断混合装置「ヘンシェルミキサ等」、低速混合装置「ナウタミキサー、プラネタリーミキサー等」等が挙げられる。

【0038】本発明のスラッシュ成形用材料の平均粒径は、通常50~400μm、好ましくは100~300μm、特に好ましくは130~200μmである。平均粒径が50μm未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難になり、400μmを越えると成形した表皮にピンホ

ールが発生しやすくなる。また、100 μ m未満の粒子の割合は通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。20重量%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。また、安息角は通常35°以下、好ましくは33°以下であり、スパチュラ角は通常50°以下、好ましくは40°以下である。安息角およびスパチュラ角が上記範囲外であると粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。なお、ここでいう平均粒子径はたとえば「TUBTEC」、レーゼンテック社製などの粒度分布測定機で測定される篩い下50%の粒子径の値であり、安息角およびスパチュラ角は「パウダーテスタ」、ホソカワミクロン社製で測定される値である。

【0039】本発明のスラッシュ成形用材料には必要に応じて公知の添加剤（離型剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、難燃剤等）を任意に含有させることができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0041】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量2,000、ヒドロキシル価が56のポリカプロラクトンジオール〔「ブラクセルL220AL」、(株)ダイセル製〕820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネート（IPDI）120部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタン樹脂を得た。該ウレタン樹脂の遊離イソシアネート含量は3.4%であった。これを〔ウレタンブレポリマー1〕とする。

【0042】製造例2

ビーカー内に〔ウレタンブレポリマー1〕230部とIPDI3量体の ϵ -カプロラクタムブロック化物〔「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製〕10部を投入してあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール〔「PVA-235」、(株)クラレ製〕3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソホロンジアミン15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。濾別、乾燥を行い、次いで耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えウレタンエラストマー粉末（F1）を調製した。該（F1）の数平均分子量（GPC測定による、以下同様）は40、

000、Tg（DSC測定による、以下同様）は-48℃、SP値は10.5、平均粒径は135 μ mであった。

【0043】製造例3

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量2,000、ヒドロキシル価が56のネオペンチルアジペート〔「サンエスター5620」、三洋化成工業(株)製〕820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネート（IPDI）120部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタン樹脂を得た。該ウレタン樹脂の遊離イソシアネート含量は3.4%であった。これを〔ウレタンブレポリマー2〕とする。

【0044】製造例4

ビーカー内に〔ウレタンブレポリマー2〕230部とIPDI3量体の ϵ -カプロラクタムブロック化物〔「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製〕10部を投入してあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール〔「PVA-235」、(株)クラレ製〕3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソホロンジアミン15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。濾別、乾燥を行い、次いで耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えウレタンエラストマー粉末（F2）を調製した。該（F2）の数平均分子量は40,000、Tgは-55℃、SP値は10.3、平均粒径は140 μ mであった。

【0045】実施例1

（F1）100部、ジイソデシルフタレート10部および酸化チタン「タイベークR-820」、石原産業(株)製1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、ウレタン樹脂粉末「平均粒子径5 μ m、融点230℃」0.5部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料（S1）を得た。

【0046】実施例2

（F2）100部、ジイソデシルフタレート15部および酸化チタン〔「タイベークR-820」、石原産業(株)製〕1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、フタル酸マレイミド樹脂粉末「平均粒子径3 μ m、融点280℃」1.0部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料（S2）を得た。

【0047】実施例3

（F1）100部、ジイソデシルフタレート5部、トリフェニルホスフェート10部およびカーボンブラック

【「#5500F」、東海カーボン（株）製】2部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、スチレン樹脂粉末「平均粒子径1μm、融点200℃」0.5部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料（S3）を得た。

【0048】比較例1

（F2）100部、ジイソデシルフタレート5部およびカーボンブラック【「#5500F」、東海カーボン（株）製】2部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、ブロッキング防止剤（シリカ）【「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製】1部を添加して、比較のスラッシュ成形用材料（S4）を得た。

*

	実施例			比較例
	1	2	3	1
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4
伸び率 (%)	410	370	480	120
破断強度 (MPa)	11	10	10	5
低温伸び率 (%)	200	175	270	40
低温破断強度 (MPa)	22	20	24	15
成形温度幅 (℃)	40	41	45	15

【0051】物性測定例2

物性測定例1と同様にして得た（S1）～（S4）の各成形シートをモールド内にセットした状態で、その上にウレタンフォーム形成成分【EOチップポリプロピレントリオール（数平均分子量5,000）95部、トリエタノールアミン5部、水2.5部、トリエチルアミン1部およびポリメリクMDI61.5部からなる】を添加し発泡密着させ、（S1）～（S4）の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を得た。これらの成形体を1

*【0049】物性測定例1

実施例1～4で得た（S1）、（S2）、（S3）および（S4）をそれぞれ220℃に加熱した金型に10秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

破断強度および伸び率（25℃）、低温破断強度および伸び率（-35℃）および硬度：JIS-K6301に準拠して測定した。

成形温度幅；外觀および表皮裏面の溶融状態が均一となる、スラッシュ成形時の金型温度幅。

【0050】

【表1】

20℃の循環乾燥器内で500時間熱処理した後、成形体からウレタンフォームをとり除き、各成形シート（表皮層）について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

伸び率（25℃、-35℃）：JIS-K6301に準拠して測定した。

【0052】

【表2】

13	14			
	実施例			比較例
	1	2	3	1
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4
熱処理後の伸び (%)	300	370	360	10
(25℃)				
熱処理後の伸び (%)	110	98	220	0
(-35℃)				

【0053】物性測定例3

物性測定例2で得た(S1)～(S4)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体をそれぞれブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェードメーター内で400時間処理した。処理後成形品からウレタンフォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方*

*法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。

伸び率(25℃、-35℃): JIS-K6301に準拠して測定した。

【0054】

【表3】

	実施例				比較例
	1	2	3	1	
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S4	S3	
フェートメー処理後の伸び	400	370	500	20	
(%) (25℃)					
フェートメー処理後の伸び	105	91	320	0	
(%) (-35℃)					

【0055】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料は下記の効果を有する。

1. 幅広い金型温度で成形する事が可能であり、金型の温調方法が限定されない。
2. 低温での伸びが従来の塩ビと比較して大きいため、寒冷地でのインストロメントパネル表皮の割れを防止でき、また助手席のエアバックをインストロメントパネル※

※に内蔵型にした場合の寒冷地での動作時の乗員保護性に優れている。

3. 耐熱老化性および耐光老化性が従来のPVC系のものと比較して顕著に優れている。

上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形用材料から得られる成形体は、インパネをはじめ自動車内装材として極めて有用である。また、ソファ表皮等の家具など他の成形品への応用も可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月2日(1999. 8. 2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)は、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と数平均分子量500～10,000の高分子

ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(a)と、脂肪族系ジアミン(b1)および炭素数2～4のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン(b2)とから形成される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】上記(b1)としては、脂環族ジアミン[4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]等が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】物性測定例1実施例1～3及び比較例で得た(S1)、(S2)、(S3)および(S4)をそれぞれ

	実施例			比較例
	1	2	3	1
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4
フーダー処理後の伸び (%) (25℃)	400	370	500	20
フーダー処理後の伸び (%) (-35℃)	105	91	320	0

* それ220℃に加熱した金型に10秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。破断強度および伸び率(25℃)、低温破断強度および伸び率(-35℃)および硬度: JIS-K6301に準拠して測定した。成形温度幅: 外観および表皮裏面の溶融状態が均一となる、スラッシュ成形時の金型温度幅。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】

【表3】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 08 K 5/00

C 08 K 5/00

5/29

5/29

C 08 L 75/04

C 08 L 75/04

// (C 08 L 75/04

101:00)

B 29 K 75:00

(72)発明者 高井 好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 小林 一夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 鶴飼 順三

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 西村 秀雄

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 4F205 AA31 AB01 AB07 AB12 AB19
AH25 AH26 CA13 GB01
4J002 BB002 BC002 BG002 CD002
CK022 CK031 CK041 CL002
CM042 CP032 DA036 DA066
DE046 DE186 DE216 DF026
DG046 DG066 DH046 DJ006
EH028 EH098 EH148 EQ016
ER007 EU026 EU036 EW048
EW058 FD028 FD096
4J034 BA06 BA08 CA02 CA04 CA13
CA15 CB03 CB04 CB07 CB08
CC03 CC12 CC23 CC26 CC45
CC52 CC61 CC62 CC65 CC67
DA01 DB04 DB07 DF11 DF12
DF16 DF17 DF20 DF22 DF29
DG02 DG03 DG04 DG05 DG08
DG10 DG12 DG14 DG16 DG29
DH02 DH06 DH10 GA55 HA01
HA02 HA07 HA18 HB06 HB08
HB09 HB12 HC03 HC09 HC17
HC22 HC25 HC26 HC34 HC35
HC44 HC46 HC52 HC61 HC64
HC67 HC71 HC73 HD03 HD04
HD05 HD07 HD12 HD15 JA01
JA03 JA13 JA14 JA27 JA42
MA12 MA16 MA22 MA24 QA05
QB03 QB15 QB19 QC04 QD06